



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 249/12, 409/12, 401/12, C07C 333/12, C07D 233/90, A01N 43/653</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/11188</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. April 1996 (18.04.96)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03768</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. September 1995 (22.09.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 35 547.5 5. Oktober 1994 (05.10.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Klaus, Helmut [AT/DE]; Solferstrasse 19, D-40593 Düsseldorf (DE). KÖNIG, Klaus [DE/DE]; Zum Hahnberg 40, D-51519 Odenthal (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). STENZEL, Klaus [DE/DE]; Seesener Strasse 17, D-40595 Düsseldorf (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03768</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. September 1995 (22.09.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 35 547.5 5. Oktober 1994 (05.10.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Klaus, Helmut [AT/DE]; Solferstrasse 19, D-40593 Düsseldorf (DE). KÖNIG, Klaus [DE/DE]; Zum Hahnberg 40, D-51519 Odenthal (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). STENZEL, Klaus [DE/DE]; Seesener Strasse 17, D-40595 Düsseldorf (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03768</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. September 1995 (22.09.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 35 547.5 5. Oktober 1994 (05.10.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Klaus, Helmut [AT/DE]; Solferstrasse 19, D-40593 Düsseldorf (DE). KÖNIG, Klaus [DE/DE]; Zum Hahnberg 40, D-51519 Odenthal (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). STENZEL, Klaus [DE/DE]; Seesener Strasse 17, D-40595 Düsseldorf (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>			
<p>(54) Title: SULFONYLAMINOCARBONYLTRIAZOLINONES WITH SUBSTITUENTS BOUND BY OXYGEN AND SULPHUR</p> <p>(54) Bezeichnung: SULFONYLAMINOCARBONYLTRIAZOLINONE MIT ÜBER SAUERSTOFF UND SCHWEFEL GEBUNDENEN SUBSTITUENTEN</p>				
<p>(57) Abstract</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>New sulfonylaminocarbonyltriazolinones with substituents bound by oxygen and sulphur have the formula (I), in which n equals 0, 1 or 2; R¹ stands for hydrogen or an optionally substituted rest from the group alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl, aralkyl; R² stands for an optionally substituted rest from the group alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, cycloalkylalkyl, aralkyl, aryl; and R³ stands for an optionally substituted rest from the group alkyl, aralkyl, aryl, heteroaryl. Certain new compounds having the formula (I) but already disclosed in EP-A 431291, are excluded. Also disclosed are salts of the new compounds having the formula (I), several processes and various new intermediate products for preparing the new compounds and their use - possibly as salts - as herbicides and fungicides.</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: center;"> <p style="text-align: right;">(I)</p> </div> </div>				
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft neue Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit über Sauerstoff und Schwefel gebundenen Substituenten der Formel (I), in welcher n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht, R¹ für Wasserstoff oder für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl steht, R² für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkylalkyl, Aralkyl, Aryl steht, und R³ für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl steht, (wobei neun bestimmte, aus EP-A 431291 vorbekannte, aber unter obige Formel (I) fallende Verbindungen ausgeschlossen sind), sowie Salze der neuen Verbindungen der Formel (I), mehrere Verfahren und verschiedene neue Zwischenprodukte zur Herstellung der neuen Verbindungen und deren Verwendung - gegebenenfalls in Form ihrer Salze - als Herbizide und Fungizide.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

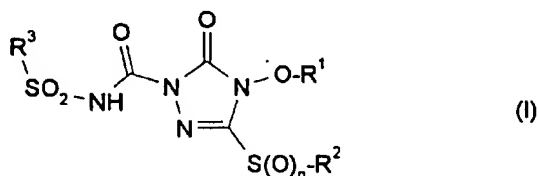
AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit über Sauerstoff und Schwefel gebundenen Substituenten

Die Erfindung betrifft neue Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit über Sauerstoff und Schwefel gebundenen Substituenten, mehrere Verfahren und verschiedene neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide und Fungizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Sulfonylaminocarbonyltriazolinone, wie z.B. die Verbindung 4-Amino-5-methylthio-2-(2-trifluormethoxy-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP-A 341489; EP-A 422469; EP-A 425948; EP-A 431291). Aus dem letztgenannten Dokument sind auch bereits einige Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit über Sauerstoff und Schwefel gebundenen Substituenten bekannt (vgl. den nachfolgenden "Disclaimer"). Die Wirkung dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit über Sauerstoff und Schwefel gebundenen Substituenten der allgemeinen Formel (I),



in welcher

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

- 2 -

R¹ für Wasserstoff oder für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl steht,

5 R² für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkylalkyl, Aralkyl, Aryl steht, und

R³ für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl steht,

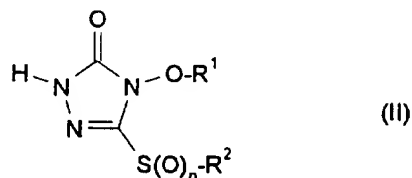
sowie Salze von Verbindungen der Formel (I) gefunden,

10 wobei die Verbindungen 4-Methoxy-5-methylthio-2-(2-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Ethoxy-5-ethylthio-2-[2-(N-methoxy)-methylaminosulfonyl-phenylsulfonyl-aminocarbonyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Propoxy-5-allylthio-2-(2-methyl-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Methoxy-5-methylthio-2-(2-methoxycarbonyl-15 thien-3-yl-sulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Ethoxy-5-methylthio-2-(2-methoxy-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Ethoxy-5-ethylthio-2-[2-(2-chlor-ethoxy)-phenylsulfonyl-aminocarbonyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Allyloxy-5-ethylthio-2-(2-fluor-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Methoxy-5-ethylthio-2-(3-20 aminosulfonyl-pyridin-2-yl-sulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und 4-Methoxy-5-ethylthio-2-(2,6-difluor-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on - bekannt aus EP-A 431291 - durch Disclaimer ausgeschlossen sind.

25 Man erhält die neuen Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit über Sauerstoff und Schwefel gebundenen Substituenten der Formel (I), wenn man

(a) Triazolinone der allgemeinen Formel (II)

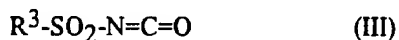
- 3 -



in welcher

n , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonylisocyanaten der allgemeinen Formel (III)

5



in welcher

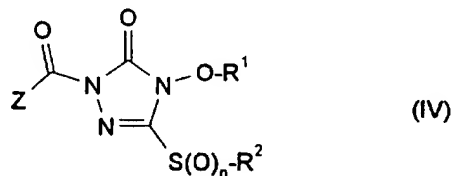
R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

10

oder wenn man

(b) Triazolinon-Derivate der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

n , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und

15

Z für Halogen, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht,
mit Sulfonsäureamiden der allgemeinen Formel (V)



- 4 -

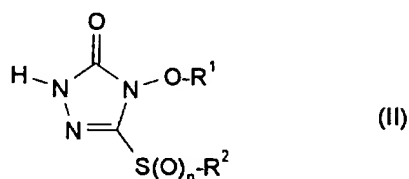
in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

5 oder wenn man

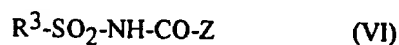
(c) Triazolinone der allgemeinen Formel (II)



in welcher

n , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

10 mit Sulfonsäureamid-Derivaten der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat und

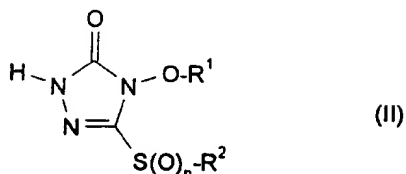
Z für Halogen, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder wenn man

(d) Triazolinone der allgemeinen Formel (II)

- 5 -



in welcher

n , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurehalogeniden der allgemeinen Formel (VII)

5



in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat und

X für Halogen steht,

und Metallcyanaten der allgemeinen Formel (VIII)

10



in welcher

M für ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall-äquivalent steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

15

und gegebenenfalls die nach Verfahren (a), (b), (c) oder (d) erhaltenen Ver-
bindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

Soweit bei den neuen Verbindungen der Formeln (I), (II) und (IV) R^2 für Propargyl
steht, können sie durch Behandeln mit Basen zu entsprechenden Verbindungen, bei
denen R^2 für Allenyl (= Propa-1,2-dienyl) steht, isomerisiert werden (vgl. die Her-
stellungsbeispiele).

20

Die neuen Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit über Sauerstoff und Schwefel gebundenen Substituenten der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide und fungizide Wirksamkeit aus.

5 Überraschenderweise zeigen die neuen Verbindungen der Formel (I) erheblich stärkere herbizide Wirkung als strukturell ähnliche, für den Stand der Technik repräsentative Verbindungen, wie z.B. das bekannte 4-Amino-5-methylthio-2-(2-trifluormethoxy-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on.

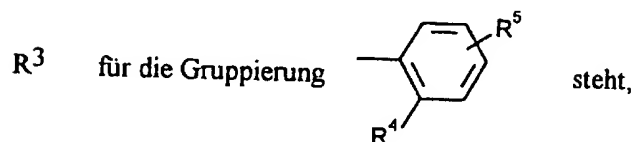
Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

10 n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

15 R¹ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl steht,

20 R² für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom Cyano, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₅-C₆-Cycloalkenyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₃-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl, oder für
25 gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, Fluor- und/oder Chlor-substituiertes C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Fluor- und/oder Chlor-substituiertes C₁-C₃-Alkylthio, C₁-

C₄-Alkyl-sulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl steht, und



worin

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Nitro, C₁-C₆-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkyl-amino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino-carbonyl, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Formyloxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkinyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist), für C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist), für C₁-C₄-Alkylthio (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkenyloxy (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkenylthio (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₃-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkylthio oder für den Rest -S(O)_p-R⁶ stehen, wobei

p für die Zahlen 1 oder 2 steht und

5 R^6 für C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Phenyl oder für den Rest -NHOR⁷ steht, wobei

10 R^7 für C₁-C₁₂-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl substituiert ist), für C₃-C₆-Alkenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiert ist), C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl
15 (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), für Benzhydryl oder für Phenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Trifluormethylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist) steht,
20

25 R^4 und/oder R^5 weiterhin für Phenyl oder Phenoxy, für C₁-C₄-Alkyl-carbonylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonylamino, oder für den Rest -CO-R⁸ stehen, wobei

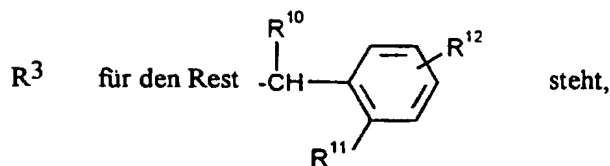
30 R^8 für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxyamino, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht (welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind),

R^4 und/oder R^5 weiterhin für Trimethylsilyl, Thiazoliny, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyloxy, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-aminosulfonylamino oder für den Rest

$-CH=N-R^9$ stehen, wobei

5 R^9 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Alkynyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, 10 C_1 - C_4 -Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C_1 - C_6 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenoxy, C_3 - C_6 -Alkinoxy oder Benzyloxy für Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-amino, Phenylamino, C_1 - C_4 -Alkyl-carbonylamino, 15 C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonylamino, C_1 - C_4 -Alkyl-sulfonylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonylamino steht,

weiterhin



worin

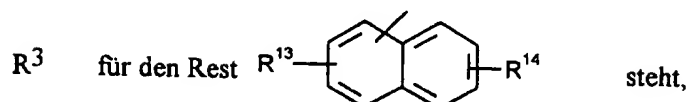
20 R^{10} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C_1 - C_4 -Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Carboxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-

- 10 -

carbonyl, Dimethylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen;

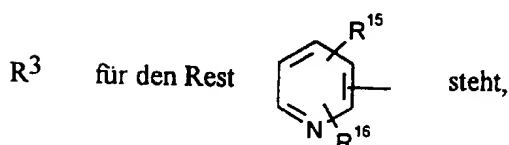
weiterhin



worin

- 5 R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist) oder C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), stehen;

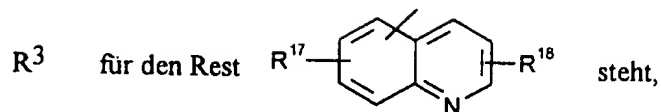
weiterhin



- 10 worin

- 15 R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl (welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind), für Aminosulfonyl, Mono-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Dimethylaminocarbonyl stehen;

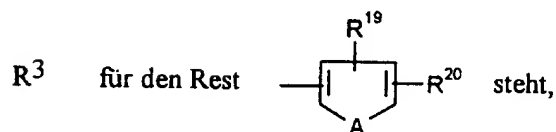
- 20 weiterhin



worin

R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Brom substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl (welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind), oder für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen;

weiterhin



worin

R¹⁹ und R²⁰ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Dimethylaminocarbonyl stehen, und

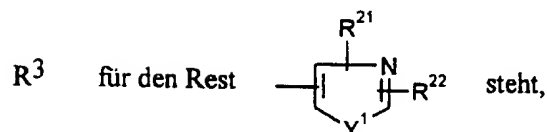
A für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung N-Z¹ steht, wobei

Z¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiert ist), C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom

- 12 -

oder Nitro substituiert ist), C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl steht;

weiterhin



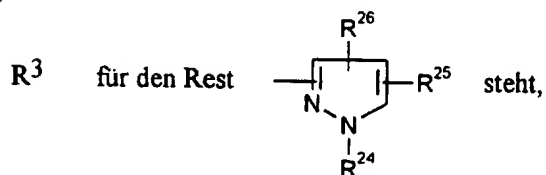
worin

5 R²¹ und R²² gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy stehen,

Y¹ für Schwefel oder die Gruppierung N-R²³ steht, wobei

R²³ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht;

10 weiterhin



worin

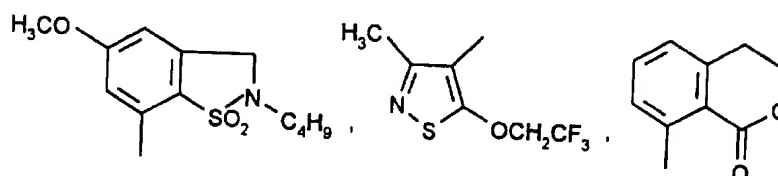
R²⁴ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Pyridyl, Chinolinyl oder Phenyl steht,

15 R²⁵ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Dioxolanyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht und

R²⁶ für Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl steht,

und ferner

R³ für eine der nachstehend aufgeführten Gruppierungen steht,

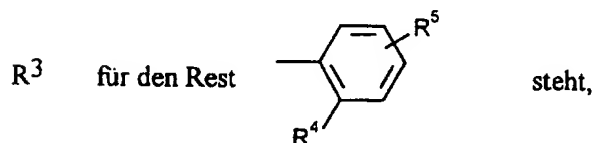


mit Ausnahme der oben durch Disclaimer ausgeschlossenen Verbindungen.

- 5 Gegenstand der Erfindung sind weiter vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I), in welcher n, R¹, R² und R³ die oben vorzugsweise angegebenen Bedeutungen haben.
- 10 Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher
- n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,
- 15 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl oder Phenyl steht,
- 20 R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl oder Allenyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclo-

- 14 -

butylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

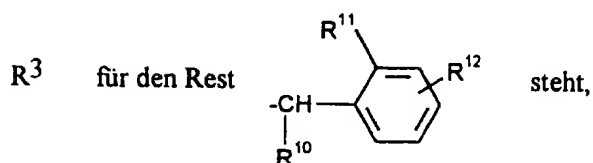


worin

5 R⁴ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluormethyl, Butoxy, Allyloxy, Propargyloxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, 2-Chlor-ethoxy, 2-Methoxy-ethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl, C₁-C₃-Alkylsulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, Diethylaminosulfonyl, N-Methoxy-N-methylaminosulfonyl, Methoxyaminosulfonyl, Phenyl, Phenoxy oder C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl steht und

10 R⁵ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Brom steht;

weiterhin



worin

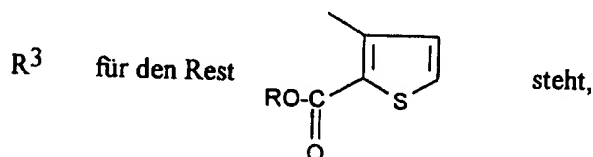
15 R¹⁰ für Wasserstoff steht,

R¹¹ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl steht und

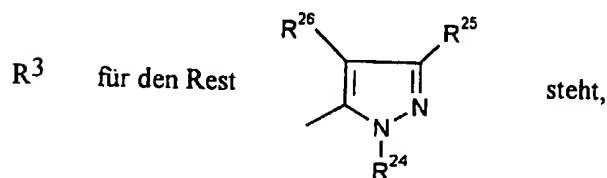
R¹² für Wasserstoff steht;

- 15 -

weiterhin



worin

R für C_1 - C_4 -Alkyl steht, oder

worin

5 R^{24} für C_1 - C_3 -Alkyl, Phenyl oder Pyridyl steht,

R^{25} für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht,

R^{26} für Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_3 -Alkoxy-carbonyl steht,

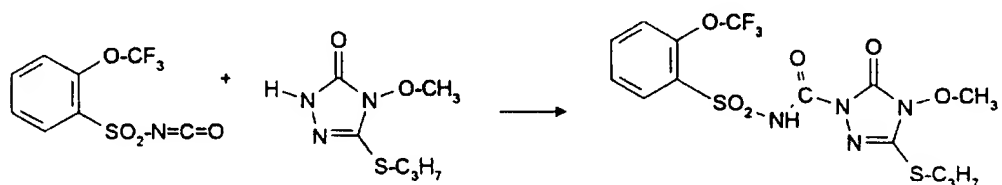
mit Ausnahme der oben durch Disclaimer ausgeschlossenen Verbindungen.

10 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- bzw. Zwischenprodukte. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

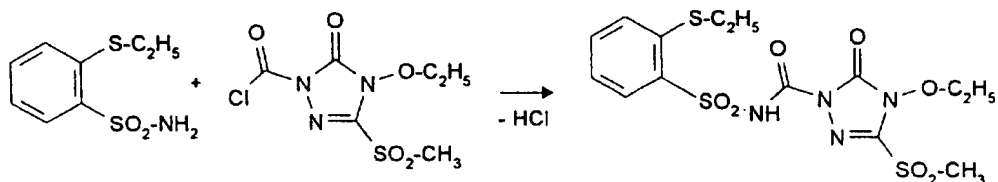
15 Die bei den Restdefinitionen genannten Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl, auch in Kombinationen mit Heteroatomen, wie in Alkoxy, Alkylthio oder Alkylamino, sind auch dann, wenn dies nicht ausdrücklich angegeben ist, geradkettig oder verzweigt.

Halogen steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

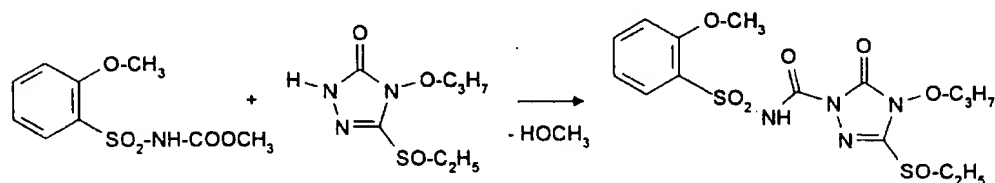
- 5 Verwendet man beispielsweise 2-Trifluormethoxy-phenylsulfonyl-isocyanat und 4-Methoxy-5-propylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



- 10 Verwendet man beispielsweise 2-Ethylthio-benzolsulfonamid und 2-Chlorcarbonyl-4-ethoxy-5-methylsulfonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

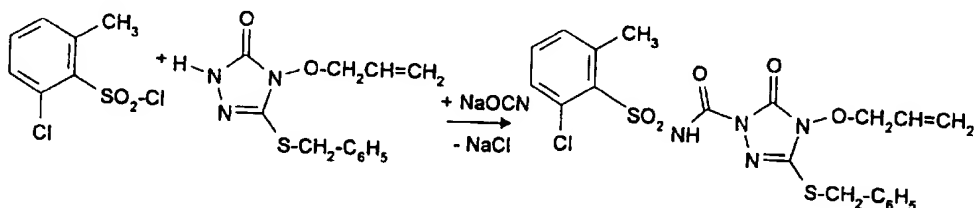


- 15 Verwendet man beispielsweise N-Methoxycarbonyl-2-methoxy-benzolsulfonamid und 5-Ethylsulfinyl-4-propoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Verwendet man beispielsweise 2-Chlor-6-methyl-benzolsulfonsäurechlorid, 4-Allyloxy-5-benzylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und Natriumcyanat als Aus-

gangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

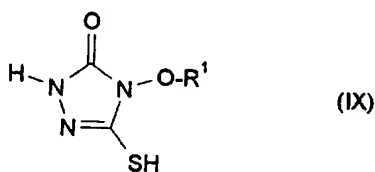


5 Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (c) und (d) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Triazolinone sind durch die Formel (II) allgemein definiert.

10 In der Formel (II) haben n , R^1 und R^2 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für n , R^1 und R^2 angegeben wurden.

Die Triazolinone der allgemeinen Formel (II) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Triazolinone der Formel (II), wenn man Mercapto-triazolinone der allgemeinen Formel (IX)



15

in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

- oder Metallsalze von Verbindungen der Formel (IX) -

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (X)



in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

X für Halogen oder die Gruppierung $-O-SO_2-OR^2$ steht,

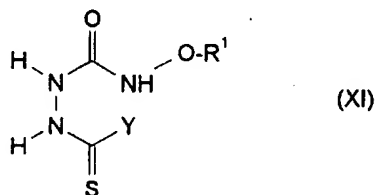
5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Kaliumhydroxid, Kaliumt-butylat oder Kaliumcarbonat, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methanol oder Ethanol, bei Temperaturen zwischen $0^\circ C$ und $100^\circ C$ umsetzt und gegebenenfalls anschließend auf übliche Weise zu entsprechenden Sulfoxiden oder Sulfonen oxidiert (vgl. die Herstellungsbeispiele).

10 In der Formel (X) hat R^1 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R^1 angegeben wurde.

15 Als bevorzugte Metallsalze der Verbindungen der Formel (IX) seien die Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze, insbesondere die Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumsalze hervorgehoben.

Die Mercapto-triazolinone der allgemeinen Formel (IX) - sowie ihre Metallsalze - sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

20 Man erhält die neuen Mercaptotriazolinone der Formel (IX), wenn man Semicarbazid-Derivate der allgemeinen Formel (XI)



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

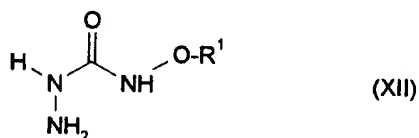
Y für Halogen, Imidazolyl, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z.B. Kaliumcarbonat, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methanol oder Ethanol, bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

In der Formel (XI) hat R¹ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹ angegeben wurde; Y steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methoxy, Ethoxy, Benzyloxy oder Phenoxy, insbesondere für Methoxy oder Phenoxy.

Die Semicarbazid-Derivate der allgemeinen Formel (XI) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Semicarbazid-Derivate der Formel (XI), wenn man Semicarbazide der allgemeinen Formel (XII)



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Acylierungsmitteln der allgemeinen Formel (XIII)



in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat und

X¹ für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Triethylamin, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methylenchlorid, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

- 5 Die Vorprodukte der Formel (XII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Prakt. Chem. 313 (1971), 636-641; DE-A 2044834; Herstellungsbeispiele).

Die Vorprodukte der Formel (XIII) sind bekannte Syntheschemikalien.

- 10 Die für die Herstellung der Ausgangsstoffe der Formel (II) benötigten Alkylierungsmittel sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In der Formel (X) hat R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R² angegeben wurde; X steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod.

- 15 Die Verbindungen der Formel (X) sind bekannte Syntheschemikalien.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonylisocyanate sind durch die Formel (III) allgemein definiert.

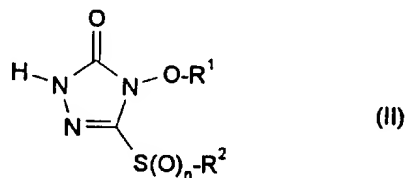
- 20 In Formel (III) hat R³ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R³ angegeben wurde.

- 25 Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US-P 4127405, US-P 4169719, US-P 4371391, EP-A 7687, EP-A 13480, EP-A 21641, EP-A 23141, EP-A 23422, EP-A 30139, EP-A 35893, EP-A 44808, EP-A 44809, EP-A 48143, EP-A 51466, EP-A 64322, EP-A 70041, EP-A 173312).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Triazolinon-Derivate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben n, R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für n, R¹ und R² angegeben wurden; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Benzyloxy, Phenoxy, Halogen- oder Nitro-phenoxy, insbesondere für Methoxy, Phenoxy oder 4-Nitro-phenoxy.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Verbindungen der Formel (IV), wenn man Triazolinone der allgemeinen Formel (II)



in welcher

n, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Kohlensäurederivaten der allgemeinen Formel (XIV)



in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat und

Z¹ für Halogen, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Kalium-t-butylat, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umgesetzt.

- 5 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonsäureamide sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der Formel (V) hat R^3 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R^3 angegeben wurde.
- 10 Die Ausgangsstoffe der Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US-P 4127405, US-P 4169719, US-P 4371391, EP-A 7687, EP-A 13480, EP-A 21641, EP-A 23141, EP-A 23422, EP-A 30139, EP-A 35893, EP-A 44808, EP-A 44809, EP-A 48143, EP-A 51466, EP-A 64322, EP-A 70041, EP-A 173312).
- 15 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonsäureamid-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In der Formel (VI) hat R^3 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere be-
- 20 vorzugt für R^3 angegeben wurde; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Benzyloxy oder Phenoxy, insbesondere für Methoxy oder Phenoxy.
- Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.
- 25 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonsäurehalogenide sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In der Formel (VII) hat R^3 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere be-
- 30 vorzugt für R^3 angegeben wurde; X steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (d) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-ke-ton, Ester wie Essigssäuremethylester und -ethylester, Nitrile wie z.B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Reaktionshilfsmittel bzw. als Säureakzeptoren können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (d) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetallhydroxide wie z.B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z.B. Calciumhydroxid, Alkalicarbonat und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kalium-tert-butylat, ferner basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +80°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (d) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

5 Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (d) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen
10 Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (d) jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls Salze hergestellt werden. Man erhält solche Salze in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, beispielsweise durch Lösen oder Dispergieren einer
15 Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, Aceton, tert-Butyl-methylether oder Toluol, und Zugabe einer geeigneten Base. Die Salze können dann - gegebenenfalls nach längerem Rühren - durch Einengen oder Absaugen isoliert werden.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliantes, Desiccants, Krautabtötmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex,
30 Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

5 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

10 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

15 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in monokotylen Kulturen sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren.

25 Darüberhinaus zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) auch interessante fungizide Wirkung gegen phytopathogene Pilze, insbesondere gegen Venturia inaequalis, in gewissem Umfang auch gegen Pyricularia oryzae, z.B. am Reis.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

- 5 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

- 10 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, 15 Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

- 20 z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem 25 Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose. 30

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxypop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Met-

5 sulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

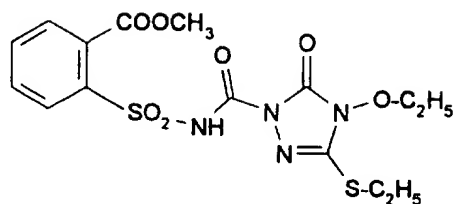
10 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

15 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

20 Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 10 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 50 g und 5 kg pro ha.

25 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:**Beispiel 1**

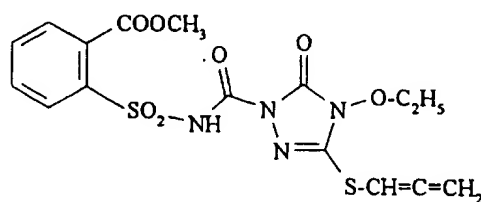
5 (Verfahren (a))

Eine Mischung aus 1,9 g (10 mMol) 4-Ethoxy-5-ethylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 2,7 g (11 mMol) 2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl-isocyanat und 50 ml Acetonitril wird 16 Stunden bei 20°C gerührt. Nach Einengen im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand mit Diethylether digeriert und das kristalline Produkt durch Absaugen isoliert.

10

Man erhält 3,9 g (91% der Theorie) 4-Ethoxy-5-ethylthio-2-(2-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 162°C.

15 **Beispiel 2**

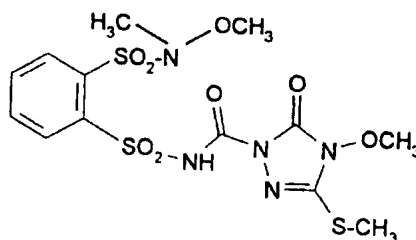


(Isomerisierung)

Eine Mischung aus 2,8 g (6 mMol) 4-Ethoxy-5-propargylthio-2-(2-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on (8), 50 ml Methylenchlorid, 50 ml Wasser, 0,3 g (7,5 mMol) Natriumhydroxid und 50 mg Tetrabutylammoniumbromid wird 16 Stunden bei 20°C gerührt. Dann wird mit 2N-Salzsäure angesäuert, die organische Phase abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt, der Rückstand mit Diethylether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 2,0 g (71% der Theorie) 4-Ethoxy-5-(propa-1,2-dienylthio)-2-(2-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 144°C.

Beispiel 3



(Verfahren (d))

Eine Mischung aus 3,2 g (20 mMol) 4-Methoxy-5-methylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 7,6 g (24 mMol) 2-(N-Methoxy-N-methylaminosulfonyl)-benzoylsulfochlorid (95%ig), 2,6 g (40 mMol) Natriumcyanat, 1,2 g (15 mMol) Pyridin und 50 ml Acetonitril wird 2 Tage bei 20°C gerührt. Nach Einengen im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand in Methylenchlorid/Wasser aufgenommen und mit 2N-Salzsäure auf pH=3 eingestellt. Die organische Phase wird dann abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand durch Behandeln mit Methanol zur Kristallisation gebracht.

Man erhält 5,7 g (61% der Theorie) 4-Methoxy-5-methylthio-2-[2-(N-methoxy-N-methyl-aminosulfonyl)-phenylsulfonyl-aminocarbonyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 185°C.

5 Analog zu diesen Beispielen sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

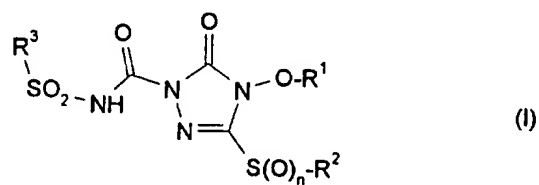


Tabelle 1: Herstellungsbeispiele für die Verbindungen der Formel (I)

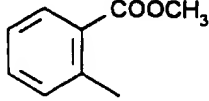
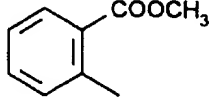
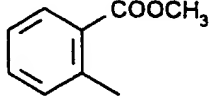
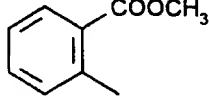
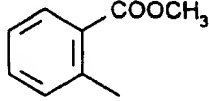
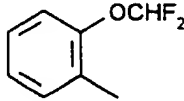
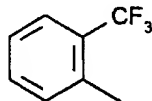
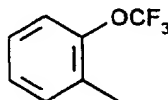
Bsp-Nr.	n	R ¹	R ²	R ³	physikal. Daten
4	0	C ₂ H ₅	CH ₃		Fp.: 179°C
5	0	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n		Fp.: 150°C
6	0	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂		Fp.: 124°C
7	0	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂		Fp.: 142°C
8	0	C ₂ H ₅	CH ₂ -C≡CH		Fp.: 133°C
9	0	C ₂ H ₅	CH ₃		Fp.: 163°C
10	0	C ₂ H ₅	CH ₃		Fp.: 193°C
11	0	C ₂ H ₅	CH ₃		Fp.: 165°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

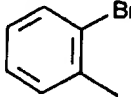
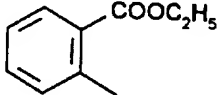
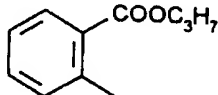
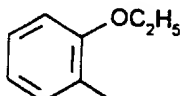
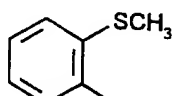
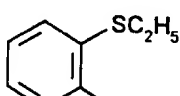
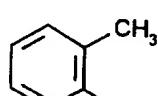
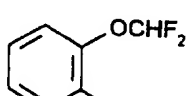
Bsp-Nr.	n	R ¹	R ²	R ³	physikal. Daten
12	0	C ₂ H ₅	CH ₃		Fp.: 188°C
13	0	C ₂ H ₅	CH ₃		Fp.: 156°C
14	0	C ₂ H ₅	CH ₃		Fp.: 108°C
15	0	C ₂ H ₅	CH ₃		Fp.: 140°C
16	0	C ₂ H ₅	CH ₃		Fp.: 188°C
17	0	C ₂ H ₅	CH ₃		Fp.: 147°C
18	0	C ₂ H ₅	CH ₃		Fp.: 134°C
19	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		Fp.: 143°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

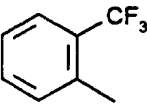
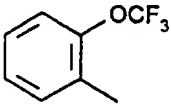
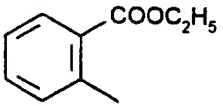
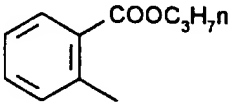
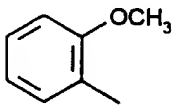
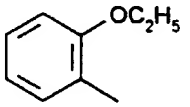
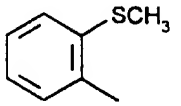
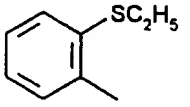
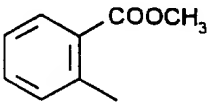
Bsp-Nr.	n	R ¹	R ²	R ³	physikal. Daten
20	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		Fp.: 163°C
21	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		Fp.: 141°C
22	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		Fp.: 92°C
23	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		Fp.: 95°C
24	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		Fp.: 132°C
25	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		Fp.: 138°C
26	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		Fp.: 180°C
27	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		Fp.: 143°C
28	0	CH ₃	C ₃ H _{7-n}		Fp.: 129°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

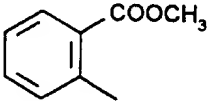
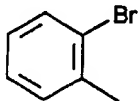
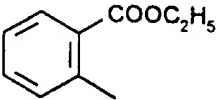
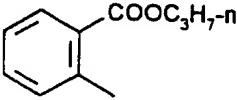
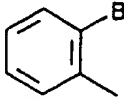
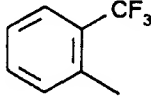
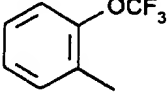
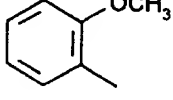
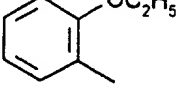
Bsp-Nr.	n	R ¹	R ²	R ³	physikal. Daten
29	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 159°C
30	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		Fp.: 157°C
31	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 178°C
32	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 148°C
33	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 183°C
34	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 185°C
35	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 160°C
36	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 149°C
37	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 175°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

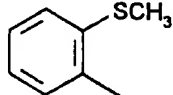
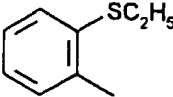
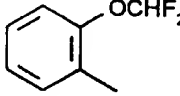
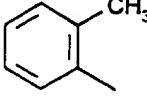
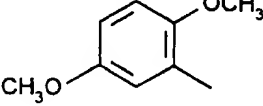
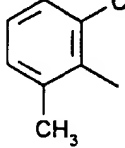
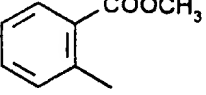
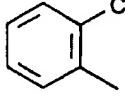
Bsp-Nr.	n	R ¹	R ²	R ³	physikal. Daten
38	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 192°C
39	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 144°C
40	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 159°C
41	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 130°C
42	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 151°C
43	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 168°C
44	0	CH ₃	C ₃ H ₇ -i		Fp.: 156°C
45	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 170°C

Tabelle (Fortsetzung)

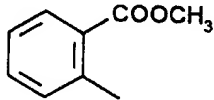
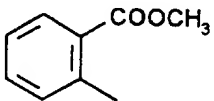
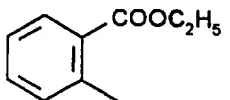
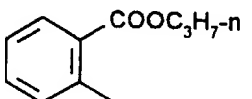
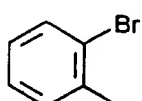
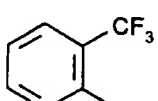
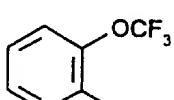
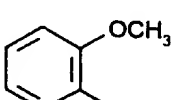
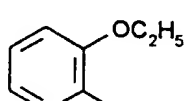
Bsp-Nr.	n	R ¹	R ²	R ³	physikal. Daten
46	0	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂		Fp.: 126°C
47	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 151°C
48	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 129°C
49	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 105°C
50	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 137°C
51	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 150°C
52	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 135°C
53	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 158°C
54	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 164°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

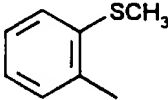
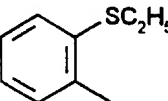
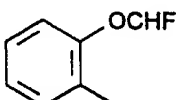
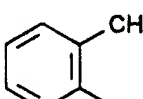
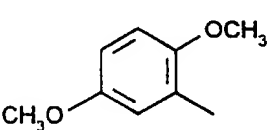
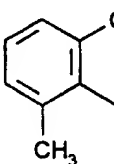
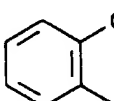
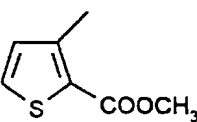
Bsp-Nr.	n	R ¹	R ²	R ³	physikal. Daten
55	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 172°C
56	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 148°C
57	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 127°C
58	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 124°C
59	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 161°C
60	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 138°C
61	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 124°C
62	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 153°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

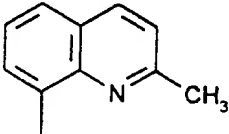
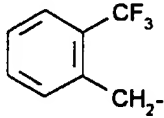
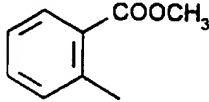
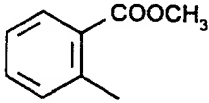

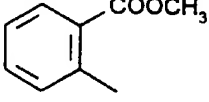
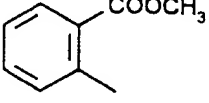
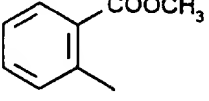
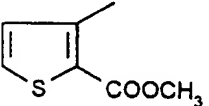
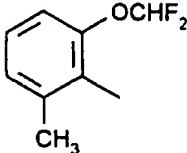
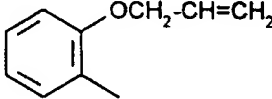
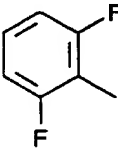
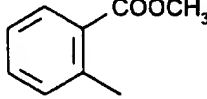
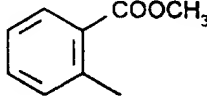
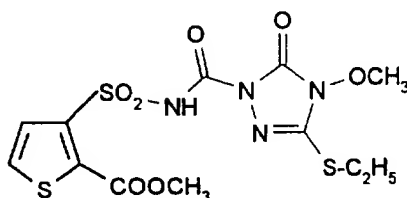
Bsp-Nr.	n	R ¹	R ²	R ³	physikal. Daten
63	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 146°C
64	0	CH ₃	CH ₃		Fp.: 156°C
65	0	CH ₃	CH ₂ -C≡CH		Fp.: 110°C
66	0	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		Fp.: 148°C
67	0	CH ₃	CH ₂ - 		Fp.: 133°C
68	0	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		Fp.: 100°C
69	0	CH ₃	CH ₂ Cl		Fp.: 142°C
70	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 153°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp-Nr.	n	R ¹	R ²	R ³	physikal. Daten
71	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 124°C
72	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 136°C
73	0	CH ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 149°C
74	0	-C(CH ₃) ₃	CH ₃		Fp.: 139°C
75	0	-C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅		Fp.: 133°C

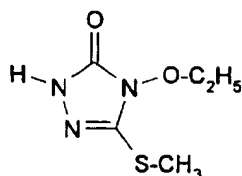
Die in Tabelle 1 als Beispiel 62 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:



(Verfahren b)

- 5 Eine Mischung aus 3,8 g (13 mMol) 5-Ethylthio-4-methoxy-2-phenoxy-carbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 2,9 g (13,1 mMol) 2-Methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid, 2,0 g (13,2 mMol) Diazabicycloundecen (DBU) und 50 ml Acetonitril wird 3 Tage bei 20°C gerührt. Dann wird auf eine Mischung aus Methylenchlorid und wäßriger Salzsäure (ca. 10%ig) gegossen und gut verrührt. Die organische Phase wird
- 10 abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Diethylether kristallisiert.

Man erhält 2,0 g (36,5% der Theorie) 5-Ethylthio-4-methoxy-2-(2-methoxycarbonylthiophen-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on in Form von farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 153°C.

Ausgangsstoffe der Formel (II):Beispiel (II-1)

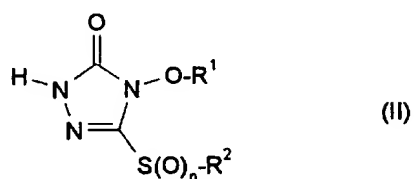
5

Eine Mischung aus 4,0 g (20 mMol) 4-Ethoxy-5-mercapto-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on-Kaliumsalz, 4,3 g (30 mMol) Methyljodid und 50 ml Methanol wird 16 Stunden bei 20°C gerührt und anschließend eingeeengt. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid/Wasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit
10 Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt, der Rückstand mit Diethylether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 1,8 g (51% der Theorie) 4-Ethoxy-5-methylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 99°C.

15

Analog Beispiel (II-1) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden.






Tabelle 2: Beispiele für die Verbindungen der Formel (II)

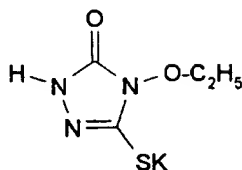
Bsp.- Nr.	n	R ¹	R ²	physikal. Daten
II-2	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Fp.: 83°C
II-3	0	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}	(amorph)
II-4	0	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-i}	(amorph)
II-5	0	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	Fp.: 30°C
II-6	0	C ₂ H ₅	CH ₂ -C≡CH	Fp.: 77°C
II-7	0	CH ₃	CH ₃	Fp.: 156°C
II-8	0	CH ₃	C ₂ H ₅	Fp.: 135°C
II-9	0	CH ₃	C ₃ H _{7-n}	Fp.: 90°C
II-10	0	CH ₃	C ₃ H _{7-i}	Fp.: 89°C
II-11	0	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	Fp.: 70°C
II-12	0	CH ₃	CH ₂ -C≡CH	Fp.: 134°C
II-13	0	CH ₃	CH ₂ -F	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp.- Nr.	n	R ¹	R ²	physikal. Daten
II-14	0	CH ₃	CH ₂ -Cl	Fp.: 94°C
II-15	0	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F	Fp.: 96°C
II-16	0	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl	Fp.: 152°C
II-17	0	CH ₃	CHF ₂	
II-18	0	CH ₃	CH ₂ -CHF ₂	
II-19	0	CH ₃	CH ₂ -CF ₃	
II-20	0	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CF ₃	
II-21	0	C ₂ H ₅	CH ₂ -F	
II-22	0	C ₂ H ₅	CH ₂ -Cl	
II-23	0	C ₂ H ₅	CHF ₂	
II-24	0	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH ₂ -F	
II-25	0	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH ₂ -Cl	
II-26	0	C ₂ H ₅	CH ₂ -CHF ₂	
II-27	0	C ₂ H ₅	CH ₂ -CF ₃	
II-28	0	C ₃ H _{7-n}	CH ₃	
II-29	0	C ₃ H _{7-i}	CH ₃	
II-30	0	C ₄ H _{9-n}	CH ₃	
II-31	0	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp.- Nr.	n	R ¹	R ²	physikal. Daten
II-32	0	C ₃ H ₇ -n	C ₂ H ₅	
II-33	0	C ₃ H ₇ -i	C ₂ H ₅	
II-34	0	C ₄ H ₉ -n	C ₂ H ₅	
II-35	0	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₂ H ₅	
II-36	1	CH ₃	CH ₃	
II-37	2	CH ₃	CH ₃	
II-38	1	CH ₃	C ₂ H ₅	
II-39	2	CH ₃	C ₂ H ₅	
II-40	1	C ₂ H ₅	CH ₃	
II-41	2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
II-42	0	CH ₃	CH ₂ — 	Fp.: 108°C
II-43	0	C ₂ H ₅	CH ₂ — 	
II-44	0	C ₃ H ₇ -n	CH ₂ — 	
II-45	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₂ — 	
II-46	0	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ — 	

Ausgangsstoffe der Formel (IX):Beispiel (IX-1)

5

Eine Mischung aus 25,5 g (100 mMol) 4-Ethoxy-1-(phenoxythiocarbonyl)-semicarbazid, 6,9 g (50 mMol) Kaliumcarbonat und 150 ml Methanol wird ca. 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Dann wird eingengt, der Rückstand mit Isopropanol digeriert und das kristalline Produkt durch Absaugen isoliert.

10 Man erhält 21 g (100% der Theorie) 4-Ethoxy-5-mercapto-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on-Kaliumsalz vom Schmelzpunkt 123°C.

Analog Beispiel (IX-1) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen der Formel (IX) hergestellt werden:

15

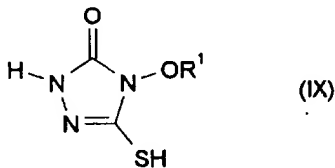
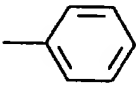
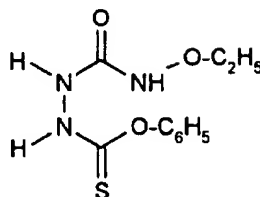


Tabelle 3: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IX)

Bsp.-Nr.	R ¹	Physikalische Daten
IX-2	CH ₃ (Kalium-Salz)	Fp.: 221°C
IX-3	C ₃ H ₇ -n (Kalium-Salz)	
IX-4	C ₃ H ₇ -i (Kalium-Salz)	
IX-5	CH ₂ -CH=CH ₂ (Kalium-Salz)	
IX-6	C ₄ H ₉ -n (Kalium-Salz)	
IX-7	C ₄ H ₉ -i (Kalium-Salz)	
IX-8	C ₄ H ₉ -s (Kalium-Salz)	
IX-9	 (Kalium-Salz)	

Ausgangsstoffe der Formel (XI):Beispiel (XI-1)

5

Eine Mischung aus 47,6 g (0,4 Mol) 4-Ethoxy-semicarbazid, 41 g (0,4 Mol) Triethylamin und 400 ml Methylenchlorid wird bei 0°C bis 15°C tropfenweise mit 70 g (0,4 Mol) Chlor-thioameisensäure-phenylester versetzt und die Mischung wird dann noch 16 Stunden bei 15°C bis 20°C gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird dann durch Absaugen isoliert.

10

Man erhält 85,7 g (84% der Theorie) 4-Ethoxy-1-(phenoxythiocarbonyl)-semicarbazid vom Schmelzpunkt 153°C.

15

Analog Beispiel (XI-1) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen der Formel (XI) hergestellt werden:

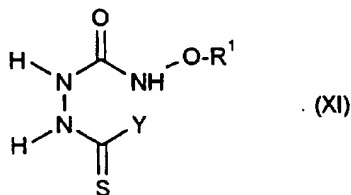


Tabelle 4: Beispiele für die Verbindungen der Formel (XI)

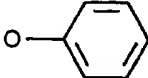
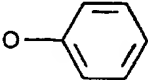
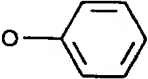
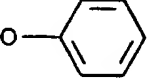
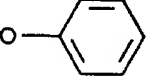
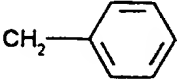
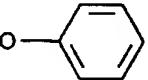
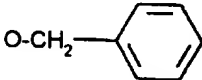
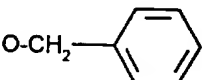
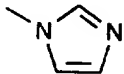
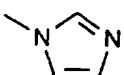
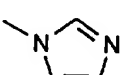
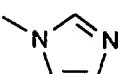
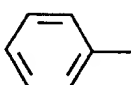
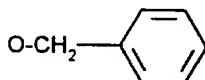
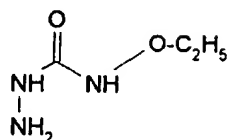
Bsp.-Nr.	R ¹	Y	physikalische Daten
XI-2	CH ₃		Fp.: 172°C
XI-3	C ₃ H ₇ -n		
XI-4	C ₃ H ₇ -i		
XI-5	C ₄ H ₉ -n		
XI-6	CH ₂ -CH=CH ₂		
XI-7			
XI-8	CH ₃	Cl	
XI-9	C ₂ H ₅	Cl	
XI-10	C ₃ H ₇ -n	Cl	
XI-11	C ₃ H ₇ -i	Cl	
XI-12	C ₄ H ₉ -n	Cl	
XI-13	CH ₂ -CH=CH ₂	Cl	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	R ¹	Y	physikalische Daten
XI-14	CH ₃		
XI-15	C ₂ H ₅		
XI-16	CH ₃	OCH ₃	
XI-17	C ₂ H ₅	OCH ₃	
XI-18	CH ₃	OC ₂ H ₅	
XI-19	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	
XI-20	CH ₃		
XI-21	C ₂ H ₅		
XI-22	C ₃ H _{7-n}		
XI-23	CH ₂ -CH=CH ₂		
XI-24			

Ausgangsstoffe der Formel (XII):Beispiel (XII-1)

5

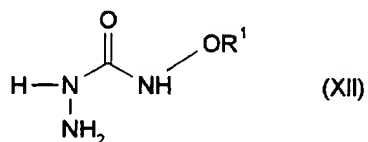
Eine Mischung aus 24,4 g (0,2 Mol) Ethoxyamin (50%ige wässrige Lösung), 100 ml Diethylether, 28 g (0,2 Mol) Kaliumcarbonat und 10 ml Wasser wird bei 0°C unter Rühren tropfenweise mit 31 g (0,2 Mol) Chlorameisensäure-phenylester versetzt. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung wird die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase mit Essigsäureethylester nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt, der Rückstand in 50 ml Ethanol aufgenommen und mit 10 g (0,2 Mol) Hydrazinhydrat versetzt. Nach einer Stunde Erhitzen unter Rückfluß wird abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt, der Rückstand mit Diisopropylether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

10

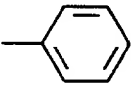
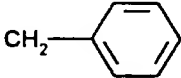
15

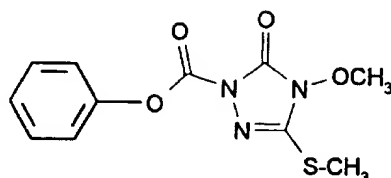
Man erhält 23,4 g (98% der Theorie) 4-Ethoxy-semicarbazid vom Schmelzpunkt 83°C.

Analog Beispiel (XII-1) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 5 aufgeführten Verbindungen der Formel (XII) hergestellt werden:



5 Tabelle 5: Beispiele für die Verbindungen der Formel (XII)

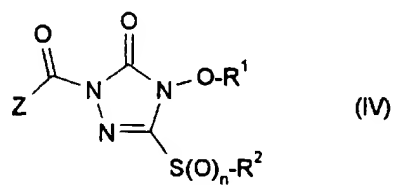
Bsp.-Nr.	R ¹	physikalische Daten
XII-2	CH ₃	Fp.: 73°C
XII-3	C ₃ H _{7-n}	
XII-4	C ₃ H _{7-i}	
XII-5	C ₄ H _{9-n}	
XII-6	CH ₂ -CH=CH ₂	
XII-7		
XII-8		

Ausgangsstoffe der Formel IV:Beispiel (IV-1):

5 Zu einer gut gerührten Mischung aus 16,2 g (0,1 Mol) 4-Methoxy-5-methylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4,4 g (0,11 Mol) Natriumhydroxid, 100 mg Tetrabutylammoniumbromid, 250 ml Wasser und 500 ml Methylenchlorid werden bei 20°C 17,2 g (0,11 Mol) Chlorameisensäure-phenylester zugetropft und noch 16 Stunden nachgerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der ölige Rückstand wird mit Ether zur Kristallisation gebracht.

10 Man erhält 24,0 g (85% der Theorie) 4-Methoxy-5-methylthio-2-phenoxycarbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 113°C

Analog Beispiel (IV-1) können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 6 aufgeführten Verbindungen der Formel (IV) hergestellt werden.

Tabelle 6: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IV) mit $n = 0$ 

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	Z	phys. Daten
IV-2	CH ₃	C ₂ H ₅		
IV-3	CH ₃	C ₃ H _{7-n}		
IV-4	CH ₃	C ₃ H _{7-i}		
IV-5	CH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂		
IV-6	CH ₃	CH ₂ -C≡CH		
IV-7	CH ₃	CH ₂ -F		
IV-8	CH ₃	CH ₂ -Cl		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

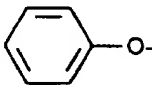
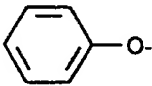
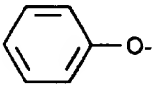
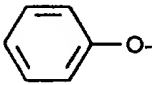
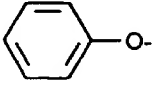
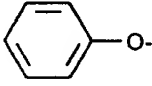
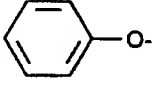

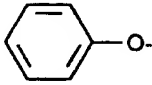

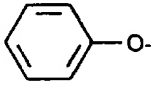
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	Z	phys. Daten
IV-9	CH ₃	CHF ₂		
IV-10	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -F		
IV-11	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -Cl		
IV-12	CH ₃	CH ₂ -CHF ₂		
IV-13	CH ₃	CH ₂ -CF ₃		
IV-14	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CF ₃		
IV-15	CH ₃	CH=C=CH ₂		
IV-16	CH ₃	CH ₂ - 		
IV-17	CH ₃	CH ₂ - 		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

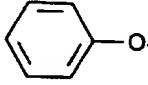
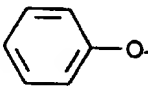
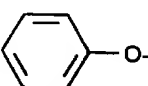
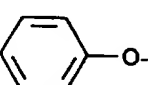
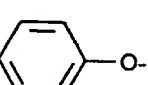
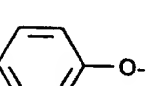
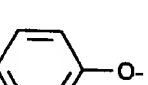
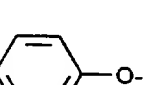
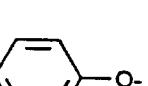
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	Z	phys. Daten
IV-18	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		
IV-19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		
IV-20	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n		
IV-21	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i		
IV-22	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂		
IV-23	C ₂ H ₅	CH ₂ -C≡CH		
IV-24	C ₂ H ₅	CH ₂ -F		
IV-25	C ₂ H ₅	CH ₂ -Cl		
IV-26	C ₂ H ₅	CHF ₂		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

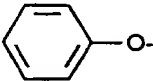
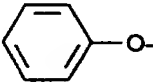
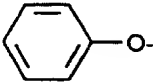
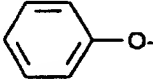
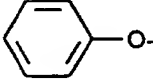
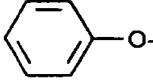

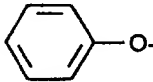

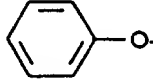
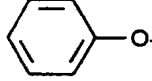
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	Z	phys. Daten
IV-27	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH ₂ -F		
IV-28	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH ₂ -Cl		
IV-29	C ₂ H ₅	CH ₂ -CHF ₂		
IV-30	C ₂ H ₅	CH ₂ -CF ₃		
IV-31	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH ₂ -CF ₃		
IV-32	C ₂ H ₅	CH=C=CH ₂		
IV-33	C ₂ H ₅	CH ₂ - 		
IV-34	C ₂ H ₅	CH ₂ - 		
IV-35	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -n		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

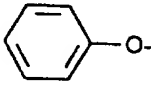
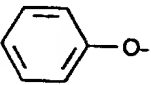
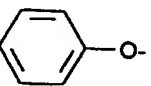
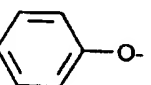
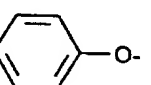
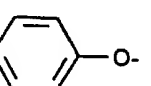
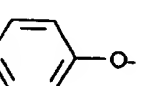
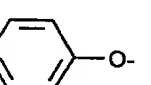
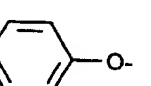
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	Z	phys. Daten
IV-36	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		
IV-37	C ₃ H _{7-n}	C ₃ H _{7-n}		
IV-38	C ₃ H _{7-n}	C ₃ H _{7-i}		
IV-39	C ₃ H _{7-n}	CH ₂ -CH=CH ₂		
IV-40	C ₃ H _{7-n}	CH ₂ -C≡CH		
IV-41	C ₃ H _{7-n}	CH ₂ -F		
IV-42	C ₃ H _{7-n}	CH ₂ -Cl		
IV-43	C ₃ H _{7-n}	CHF ₂		
IV-44	C ₃ H _{7-n}	CH ₂ -CH ₂ -F		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

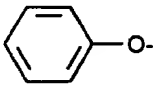
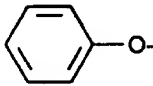
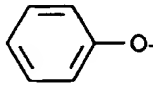
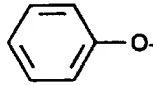
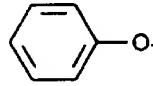

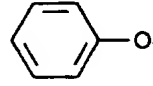

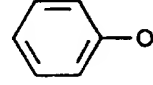
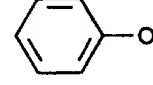
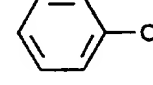
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	Z	phys. Daten
IV-45	C ₃ H ₇ -n	CH ₂ -CH ₂ -Cl		
IV-46	C ₃ H ₇ -n	CH ₂ -CHF ₂		
IV-47	C ₃ H ₇ -n	CH ₂ -CF ₃		
IV-48	C ₃ H ₇ -n	CH ₂ -CH ₂ -CF ₃		
IV-49	C ₃ H ₇ -n	CH=C=CH ₂		
IV-50	C ₃ H ₇ -n	CH ₂ - 		
IV-51	C ₃ H ₇ -n	CH ₂ - 		
IV-52	C ₃ H ₇ -n	C ₄ H ₉ -n		
IV-53	C ₃ H ₇ -n	C ₂ H ₅		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

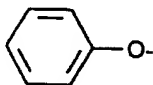
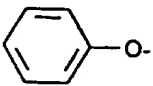
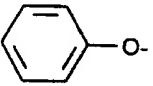
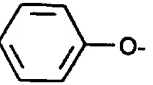
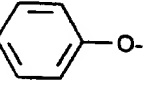
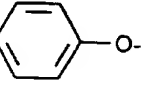
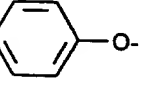
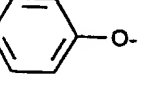
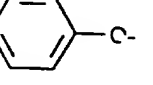
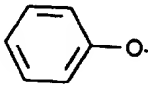
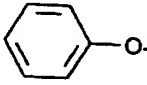
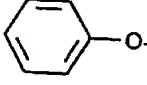
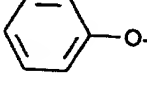

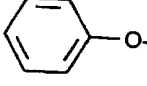

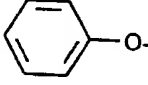
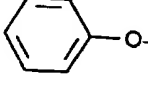
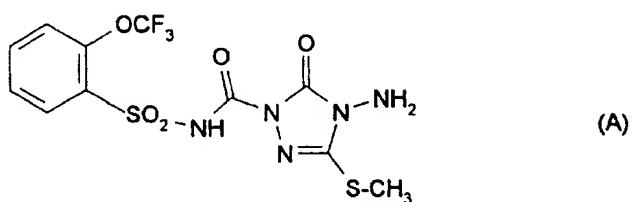
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	Z	phys. Daten
IV-54	C ₃ H ₇ -n	C ₃ H ₇ -n		
IV-55	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₃ H ₇ -i		
IV-56	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH ₂		
IV-57	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -C≡CH		
IV-58	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -F		
IV-59	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -Cl		
IV-60	CH ₂ -CH=CH ₂	CHF ₂		
IV-61	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -F		
IV-62	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -Cl		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	Z	phys. Daten
IV-63	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CHF ₂		
IV-64	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CF ₃		
IV-65	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -CF ₃		
IV-66	CH ₂ -CH=CH ₂	CH=C=CH ₂		
IV-67	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ - 		
IV-68	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ - 		
IV-69	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₄ H ₉ -n		

Anwendungsbeispiele:

In den nachfolgenden Anwendungsbeispielen wird folgende Verbindung zum Vergleich herangezogen:



5

4-Amino-5-methylthio-2-(2-trifluoromethoxy-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on (bekannt aus EP-A431291/LeA 27156).

Beispiel A

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

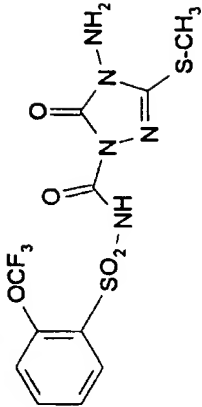
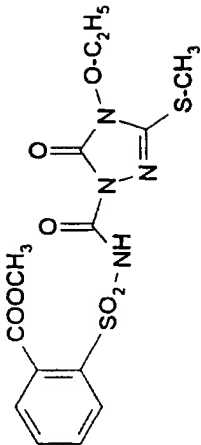
- 15 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

- 20 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1, 2, 4, 5, 6, 7 und 8 bei durchweg sehr guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen, erheblich stärkere Wirkung gegen Unkräuter als die bekannte Verbindung (A). Entsprechendes gilt auch für die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 22, 29, 31 und 48 (siehe Tabelle A).

Tabelle A: Post-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff	Aufwand- menge (g/ha)	Wei- zen	Ama- ranthus	Cheno- podium	Heli- anthus	Matri- caria	Sola- num	Xan- thium
 (A) (bekannt)	125	0	0	0	0	0	0	0
 (4)	125	0	95	95	100	95	90	95

- 65 -

Tabelle A (Fortsetzung)

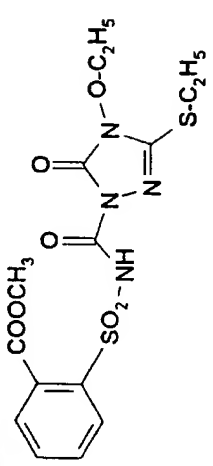
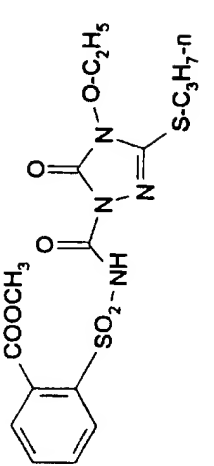
Wirkstoff	Aufwand- menge (g/ha)	Wei- zen	Ama- ranthus	Cheno- podium	Heli- anthus	Matri- caria	Sola- num	Xan- thium
 (1)	125	10	95	95	100	95	95	95
 (5)	125	5	95	95	100	90	50	95

Tabelle A (Fortsetzung)

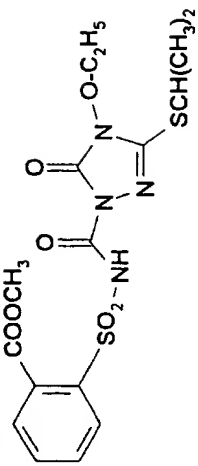
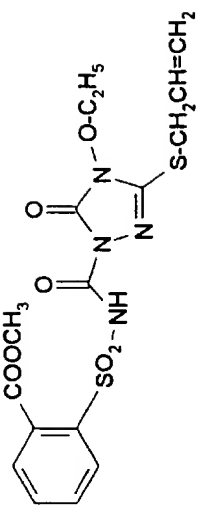
Wirkstoff	Aufwand- menge (g/ha)	Wei- zen	Ama- ranthus	Cheno- podium	Heli- anthus	Matri- caria	Sola- num	Xan- thium
 (6)	125	5	80	95	100	80	90	80
 (7)	125	0	80	80	100	40	50	-

Tabelle A (Fortsetzung)

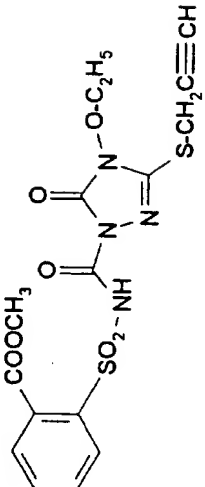
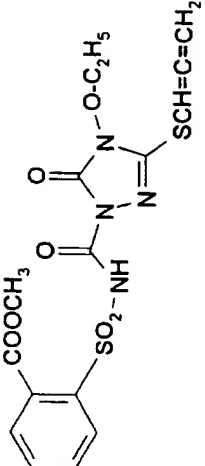
Wirkstoff	Aufwand- menge (g/ha)	Wei- zen	Ama- ranthus	Cheno- podium	Helio- anthus	Matri- caria	Sola- num	Xan- thium
<div></div> <div>(8)</div>	125	5	70	90	100	40	90	90
<div></div> <div>(2)</div>	125	0	70	60	70	70	50	80

Tabelle A (Fortsetzung)

Wirkstoff (gemäß Herstellungsbeispiel Nr.)	Aufwand- menge (g/ha)	Wei- zen	Ama- ranthus	Cheno- podium	Heli- anthus	Matri- caria	Sola- num	Xan- thium
(22)	60	10	95	80	100	90	90	100
(29)	60	10	80	90	90	80	95	-
(31)	60	5	80	80	70	-	95	-
(48)	125	10	80	80	100	90	80	100

Beispiel B

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen
15 bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

20 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1, 4, 5, 6, 7 und 8 erheblich stärkere Wirkung gegen Unkräuter als die bekannte Verbindung (A). Entsprechendes gilt auch für die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 11, 12, 22, 29, 31, 33, 34, 35 und 47 (siehe Tabelle B).

Tabelle B: Pre-emergence-Test/Gewächshaus

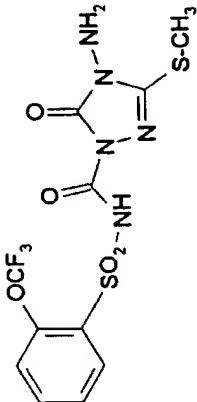
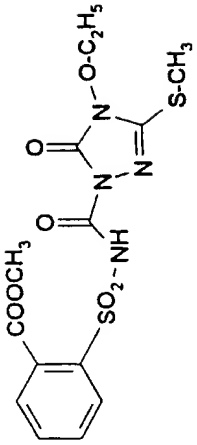
Wirkstoff	Aufwand- menge (g/ha)	Galium	Galinsoga	Matricaria	Sinapis	Solanum	Stellaria
 (A) (bekannt)	250	0	0	0	30	20	0
 (4)	125	90	95	95	90	95	90

Tabelle B (Fortsetzung)

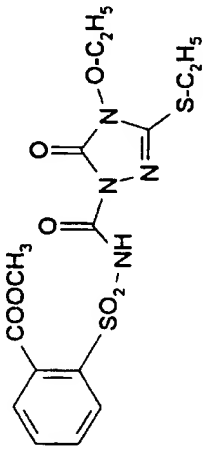
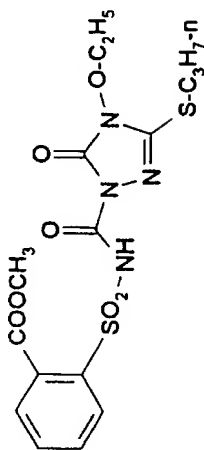
Wirkstoff	Aufwand- menge (g/ha)	Galium soga	Matri- caria	Sinapis Sola- num	Stel- laria
 (1)	125	80	95	95	95
 (5)	125	90	95	90	80

Tabelle B (Fortsetzung)

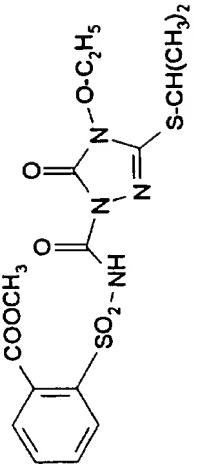
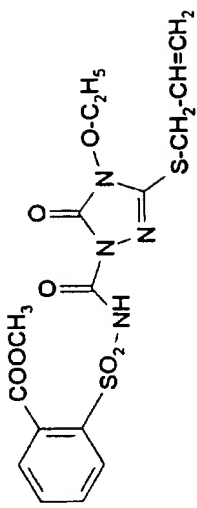
Wirkstoff	Aufwand- menge (g/ha)	Galium	Galin- soga	Matri- caria	Sinapis	Sola- num	Stel- laria
 (6)	125	70	95	90	90	80	90
 (7)	125	70	95	95	80	70	80

Tabelle B (Fortsetzung)

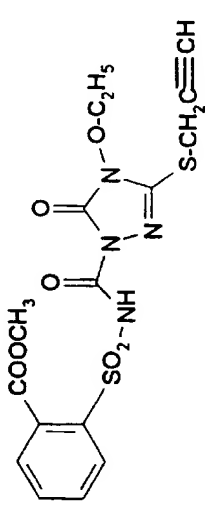
Wirkstoff	Aufwand- menge (g/ha)	Galium	Galin- soga	Matri- caria	Sinapis	Sola- num	Stel- laria
 (8)	125	50	90	80	60	80	60

Tabelle B (Fortsetzung)

Wirkstoff (gemäß Herstellungsbeispiel Nr.)	Aufwand- menge (g/ha)	Galium	Galinsoga	Matricaria	Sinapis	Solanum	Stellaria
(11)	125	-	95	95	95	95	95
(12)	125	-	95	95	90	95	-
(22)	250	95	95	95	70	95	95
(29)	125	-	95	95	95	95	95
(31)	125	-	100	100	95	95	70
(33)	250	-	80	90	95	80	-
(34)	125	-	100	95	95	95	90
(35)	125	-	95	95	95	95	95
(47)	125	-	95	95	90	95	95

Beispiel C

Venturia-Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% aufgestellt.

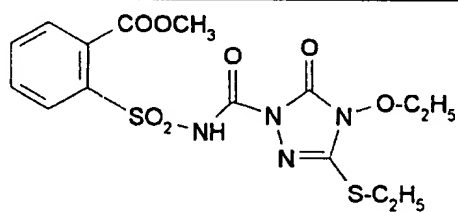
12 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1, 4, 5 und 6 bei einer Wirkstoffkonzentration von 10 ppm einen Wirkungsgrad von 100%.

Tabelle C: Venturia-Test (Apfel)/protektiv

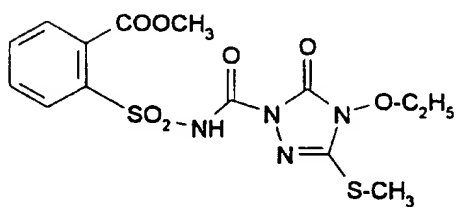
Wirkstoff

Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 10 ppm



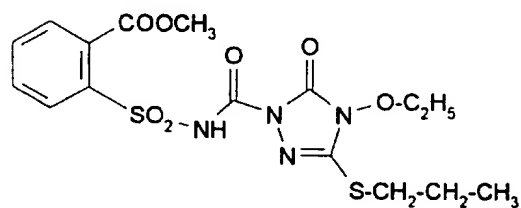
(1)

100



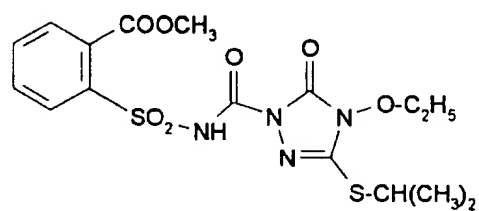
(4)

100



(5)

100

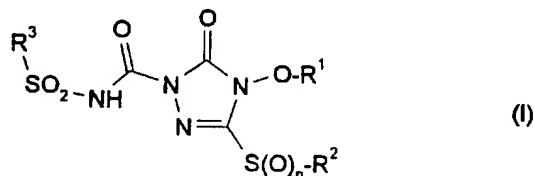


(6)

100

Patentansprüche

1. Sulfonylaminocarbonyltriazolinone mit über Sauerstoff und Schwefel gebundenen Substituenten der allgemeinen Formel (I),



in welcher

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R¹ für Wasserstoff oder für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl steht,

R² für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkylalkyl, Aralkyl, Aryl steht, und

R³ für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl steht,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I),

wobei die Verbindungen 4-Methoxy-5-methylthio-2-(2-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Ethoxy-5-ethylthio-2-[2-(N-methoxy)-methylaminosulfonyl-phenylsulfonyl-aminocarbonyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Propoxy-5-allylthio-2-(2-methyl-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Methoxy-5-methylthio-2-(2-methoxycarbonyl-thien-3-yl-sulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Ethoxy-5-methylthio-2-(2-methoxy-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Ethoxy-5-ethylthio-2-[2-(2-chlor-ethoxy)-phenylsulfonyl-aminocarbonyl]-2,4-dihydro-3H-

1,2,4-triazol-3-on, 4-Allyloxy-5-ethylthio-2-(2-fluor-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, 4-Methoxy-5-ethylthio-2-(3-amino-sulfonyl-pyridin-2-yl-sulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und 4-Methoxy-5-ethylthio-2-(2,6-difluor-phenylsulfonyl-aminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on ausgeschlossen sind.

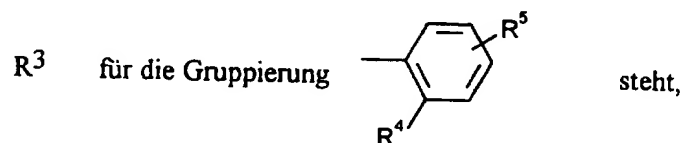
2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R¹ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl steht,

R² für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₅-C₆-Cycloalkenyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₃-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, Fluor- und/oder Chlor-substituiertes C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Fluor- und/oder Chlor-substituiertes C₁-

C₃-Alkylthio, C₁-C₄-Alkyl-sulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl steht, und



worin

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Nitro, C₁-C₆-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino-carbonyl, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Formyloxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkinyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist), für C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist), für C₁-C₄-Alkylthio (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkenyloxy (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), für C₂-C₆-Alkenylthio (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₃-Alkylthio oder C₁-

C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkynylthio oder für den Rest -S(O)_p-R⁶ stehen, wobei

p für die Zahlen 1 oder 2 steht und

R⁶ für C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Phenyl oder für den Rest -NHOR⁷ steht, wobei

R⁷ für C₁-C₁₂-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl substituiert ist), für C₃-C₆-Alkenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiert ist), C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist), für Benzhydryl oder für Phenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Trifluormethylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist) steht,

R⁴ und/oder R⁵ weiterhin für Phenyl oder Phenoxy, für C₁-C₄-Alkyl-carbonylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonylamino, oder für den Rest -CO-R⁸ stehen, wobei

R⁸ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxyamino, C₁-C₄-

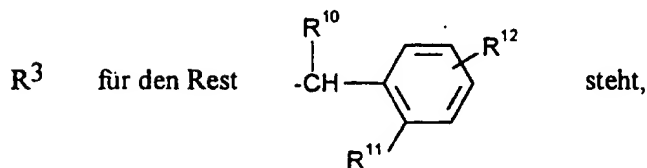
Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-amino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht (welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind),

R⁴ und/oder R⁵ weiterhin für Trimethylsilyl, Thiazoliny, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonylamino oder für den Rest

-CH=N-R⁹ stehen, wobei

R⁹ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Benzyl, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenoxy, C₃-C₆-Alkinoxy oder Benzyl-oxy für Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, Phenylamino, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl-amino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino, C₁-C₄-Alkyl-sulfonylamino oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Phenylsulfonylamino steht,

weiterhin

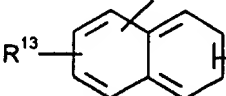


worin

R^{10} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C_1 - C_4 -Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Carboxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Dimethylaminocarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-aminosulfonyl stehen;

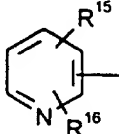
weiterhin

R^3 für den Rest  steht,

worin

R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist) oder C_1 - C_4 -Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), stehen;

weiterhin

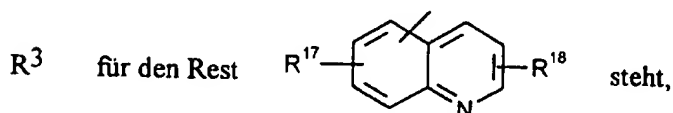
R^3 für den Rest  steht,

worin

R^{15} und R^{16} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C_1 - C_4 -Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_4 -

Alkylsulfonyl (welche gegebenenfalls durch Fluor und/ oder Chlor substituiert sind), für Aminosulfonyl, Mono-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Dimethylaminocarbonyl stehen;

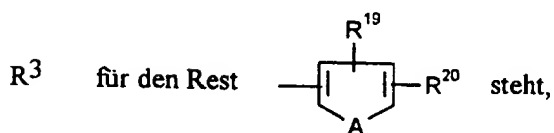
weiterhin



worin

R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Brom substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), für C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl (welche gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind), oder für Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl stehen;

weiterhin



worin

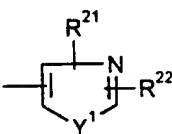
R¹⁹ und R²⁰ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/ oder Chlor substituiert ist), C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert

ist), Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Dimethylaminocarbonyl stehen, und

A für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung N-Z¹ steht, wobei

Z¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiert ist), C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Nitro substituiert ist), C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminocarbonyl steht;

weiterhin

R³ für den Rest  steht,

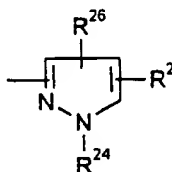
worin

R²¹ und R²² gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy stehen,

Y¹ für Schwefel oder die Gruppierung N-R²³ steht, wobei

R²³ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht;

weiterhin

R³ für den Rest  steht,

worin

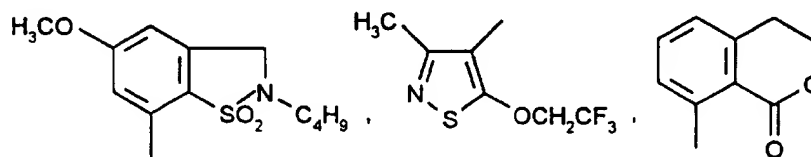
R^{24} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl, Pyridyl, Chinolinyll oder Phenyl steht,

R^{25} für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), C_1 - C_4 -Alkoxy (welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist), Dioxolanyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl steht und

R^{26} für Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

und ferner

R^3 für eine der nachstehend aufgeführten Gruppierungen steht,



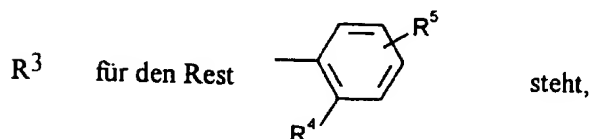
mit Ausnahme der in Anspruch 1 durch Disclaimer ausgeschlossenen Verbindungen.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R^1 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n - oder i -Propyl, n -, i -, s - oder t -Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl oder Phenyl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl oder Allenyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

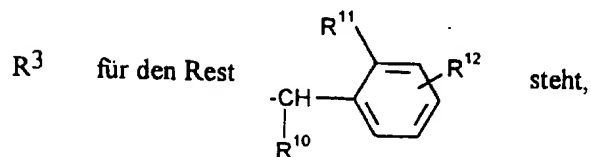


worin

R⁴ für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluormethyl, Butoxy, Allyloxy, Propargyloxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, 2-Chlor-ethoxy, 2-Methoxy-ethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl, C₁-C₃-Alkylsulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, Diethylaminosulfonyl, N-Methoxy-N-methylaminosulfonyl, Methoxyaminosulfonyl, Phenyl, Phenoxy oder C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl steht und

R⁵ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Brom steht;

weiterhin



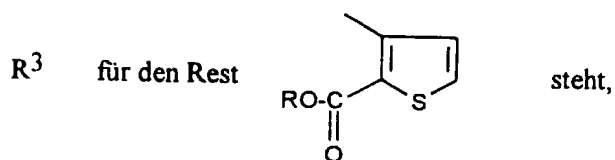
worin

R^{10} für Wasserstoff steht,

R^{11} für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl steht und

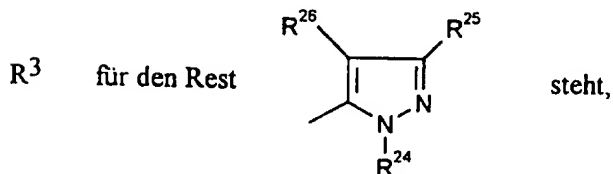
R^{12} für Wasserstoff steht;

weiterhin



worin

R für C_1 - C_4 -Alkyl steht, oder



worin

R^{24} für C_1 - C_3 -Alkyl, Phenyl oder Pyridyl steht,

R^{25} für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht,

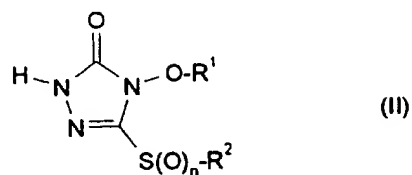
R^{26} für Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_3 -Alkoxy-carbonyl steht,

mit Ausnahme der in Anspruch 1 durch Disclaimer ausgeschlossenen Verbindungen.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

- 88 -

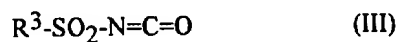
(a) Triazolinone der allgemeinen Formel (II)



in welcher

 n , R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit Sulfonylisocyanaten der allgemeinen Formel (III)



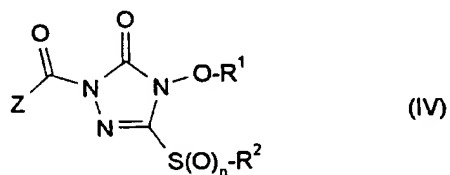
in welcher

 R^3 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder daß man

(b) Triazolinon-Derivate der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

 n , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und Z für Halogen, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht,

mit Sulfonsäureamiden der allgemeinen Formel (V)

- 89 -



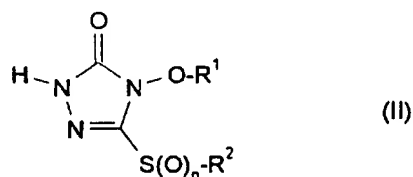
in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder daß man

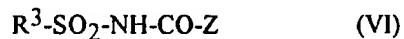
(c) Triazolinone der allgemeinen Formel (II)



in welcher

n , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Sulfonsäureamid-Derivaten der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat und

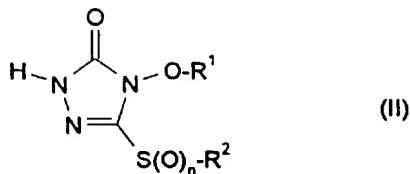
Z für Halogen, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder daß man

(d) Triazolinone der allgemeinen Formel (II)

- 90 -



in welcher

n , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurehalogeniden der allgemeinen Formel (VII)



in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat und

X für Halogen steht,

und Metallcyanaten der allgemeinen Formel (VIII)



in welcher

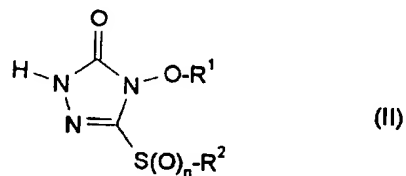
M für ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall-äquivalent steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

und gegebenenfalls die nach Verfahren (a), (b), (c) oder (d) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

5. Herbizide und fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
6. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum und/oder von phytopathogenen Pilzen.

7. Triazolinone der allgemeinen Formel (II)



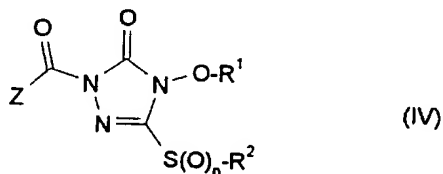
in welcher

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R¹ für Wasserstoff oder für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl steht, und

R² für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkylalkyl, Aralkyl, Aryl steht.

8. Triazolinon-Derivate der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

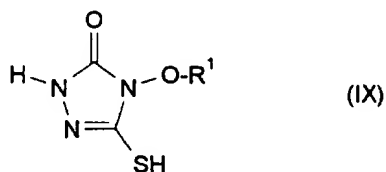
n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R¹ für Wasserstoff oder für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl steht,

R^2 für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkylalkyl, Aralkyl, Aryl steht, und

Z für Halogen, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht.

9. Mercapto-triazolinone der allgemeinen Formel (IX)

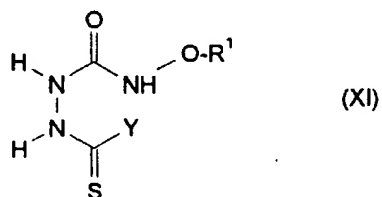


in welcher

R^1 für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl steht,

und Metallsalze von Verbindungen der Formel (IX).

10. Semicarbazid-Derivate der allgemeinen Formel (XI)



in welcher

- R¹ für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl steht, und
- Y für Halogen, Imidazolyl, Alkoxy, Aralkoxy oder Aryloxy steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/03768

A. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D249/12 C07D409/12 C07D401/12 C07C333/12 C07D233/90
A01N43/653

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C07C A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP-A-0 431 291 (BAYER) 12 June 1991 cited in the application see the whole document ---	1-10
X	EP-A-0 341 489 (BAYER) 15 November 1989 cited in the application see page 2, line 1-2; claim 1 ---	1-10
X	EP-A-0 422 469 (BAYER) 17 April 1991 cited in the application see page 2, line 1-2; claim 1 ---	1-10
A	EP,A,0 534 266 (BAYER) 31 March 1993 see page 2, line 1-2; claim 1 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 January 1996

Date of mailing of the international search report

14.02.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Lauro, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/03768

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-431291	12-06-91	DE-A- 3936623	08-05-91
		AU-B- 623037	30-04-92
		AU-B- 6360190	09-05-91
		CA-A- 2029132	04-05-91
		JP-A- 3153675	01-07-91
		US-A- 5380863	10-01-95
		US-A- 5085684	04-02-92
		US-A- 5149356	22-09-92
		US-A- 5276162	04-01-94
EP-A-341489	15-11-89	DE-A- 3815765	23-11-89
		DE-D- 58909390	28-09-95
		JP-A- 2011579	16-01-90
		US-A- 5405970	11-04-95
		US-A- 5057144	15-10-91
		US-A- 5085684	04-02-92
		US-A- 5094683	10-03-92
		US-A- 5149356	22-09-92
		US-A- 5241074	31-08-93
		US-A- 5276162	04-01-94
EP-A-422469	17-04-91	DE-A- 3934081	18-04-91
		AU-B- 627080	13-08-92
		AU-B- 6459190	18-04-91
		CA-A- 2027206	13-04-91
		EP-A- 0683157	22-11-95
		JP-A- 3133966	07-06-91
		PL-B- 165494	30-12-94
		US-A- 5405970	11-04-95
		US-A- 5380863	10-01-95
		US-A- 5057144	15-10-91
		US-A- 5085684	04-02-92
		US-A- 5094683	10-03-92
		US-A- 5149356	22-09-92
		US-A- 5241074	31-08-93
		US-A- 5276162	04-01-94
EP-A-534266	31-03-93	DE-A- 4131842	01-04-93
		JP-A- 5213907	24-08-93

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Tr. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03768

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D249/12 C07D409/12 C07D401/12 C07C333/12 C07D233/90
A01N43/653

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C07D C07C A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP-A-0 431 291 (BAYER) 12.Juni 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
X	EP-A-0 341 489 (BAYER) 15.November 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 1-2; Anspruch 1 ---	1-10
X	EP-A-0 422 469 (BAYER) 17.April 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 1-2; Anspruch 1 ---	1-10
A	EP,A,0 534 266 (BAYER) 31.März 1993 siehe Seite 2, Zeile 1-2; Anspruch 1 -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18.Januar 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14.02.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lauro, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03768

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-431291	12-06-91	DE-A- 3936623	08-05-91
		AU-B- 623037	30-04-92
		AU-B- 6360190	09-05-91
		CA-A- 2029132	04-05-91
		JP-A- 3153675	01-07-91
		US-A- 5380863	10-01-95
		US-A- 5085684	04-02-92
		US-A- 5149356	22-09-92
EP-A-341489	15-11-89	US-A- 5276162	04-01-94
		DE-A- 3815765	23-11-89
		DE-D- 58909390	28-09-95
		JP-A- 2011579	16-01-90
		US-A- 5405970	11-04-95
		US-A- 5057144	15-10-91
		US-A- 5085684	04-02-92
		US-A- 5094683	10-03-92
EP-A-422469	17-04-91	US-A- 5149356	22-09-92
		US-A- 5241074	31-08-93
		US-A- 5276162	04-01-94
		DE-A- 3934081	18-04-91
		AU-B- 627080	13-08-92
		AU-B- 6459190	18-04-91
		CA-A- 2027206	13-04-91
		EP-A- 0683157	22-11-95
EP-A-534266	31-03-93	JP-A- 3133966	07-06-91
		PL-B- 165494	30-12-94
		US-A- 5405970	11-04-95
		US-A- 5380863	10-01-95
		US-A- 5057144	15-10-91
		US-A- 5085684	04-02-92
		US-A- 5094683	10-03-92
		US-A- 5149356	22-09-92
EP-A-534266	31-03-93	US-A- 5241074	31-08-93
		US-A- 5276162	04-01-94
EP-A-534266	31-03-93	DE-A- 4131842	01-04-93
		JP-A- 5213907	24-08-93